

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096949

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

H01F 10/16
G11B 5/31
H01F 41/26

(21)Application number : 04-178701

(71)Applicant : AISAKA TETSUYA
TDK CORP

(22)Date of filing : 06.07.1992

(72)Inventor : AISAKA TETSUYA
SHINOURA OSAMU

(54) MANUFACTURE OF MAGNETIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a magnetic thin film having a low coercive force, high saturation magnetic flux density, and high permeability by a wet plating method having high mass-productivity.

CONSTITUTION: In this manufacturing method, a magnetic thin film is manufactured by heat-treating a Co-Fe alloy film formed by a plating method under a condition where the temperature rising rate is below 10° C/min and maximum temperature is below 350° C. Therefore, the magnetic thin film manufactured by this method can easily obtain high permeability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3298930

[Date of registration] 19.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96949

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月 8 日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| H 0 1 F 10/16 | | | | |
| G 1 1 B 5/31 | C | 8947-5D | | |
| H 0 1 F 41/26 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

| | | | |
|----------|----------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-178701 | (71)出願人 | 592145925 逢坂 哲彌 東京都新宿区大久保三丁目 4 番 1 号早稲田 大学内 |
| (22)出願日 | 平成 4 年(1992) 7 月 6 日 | (71)出願人 | 000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号 |
| | | (72)発明者 | 逢坂哲彌 東京都新宿区大久保三丁目 4 番 1 号早稲田 大学内 |
| | | (72)発明者 | 篠浦 治 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号ティー ディーケイ株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 三澤 正義 |

(54)【発明の名称】 磁性薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 低保磁力、高飽和磁束密度で高透磁率を有する磁性薄膜を、量産性に優れた湿式めっき法により実現する。

【構成】 めっき法により成膜されたC o F e 合金膜を昇温速度1 0℃/分未満、最高温度3 5 0℃以下で熱処理を行う磁性薄膜の製造方法。高い透磁率が容易に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CoおよびFeを主成分としためっき膜を10℃/分未満の昇温速度にて、350℃以下の真空または不活性雰囲気下加熱処理を行うことを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

【請求項2】 上記熱処理が直流磁界中または回転磁場中で行われることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、湿式めっき法により成膜される磁性薄膜の製造方法に関する。特に薄膜磁気ヘッド、薄膜トランス等の磁極材料として使用される薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスの磁性薄膜には、低保磁力、高飽和磁束密度、低磁歪等に加えて高透磁率が要求されている。

【0003】これらの磁性薄膜は、スパッタ法等の気相成膜法や電気めっき法等の液相成膜法により形成されるのが一般的であるが、液相めっき法には、大面積の成膜が容易で、しかも均一性の高い膜がえられ、また工数が少ないという利点がある。

【0004】特に近年の記録密度の上昇は記録媒体の保磁力の上昇による部分が大きい。保磁力の大きな記録媒体に十分に書き込むためには記録ヘッドから強い磁界を発生する必要がある。このために従来から広く使用されていたNi-Fe合金（パーマロイ）以上の高飽和磁束密度材料が求められている。この磁気特性的な要求を満たす磁性めっき膜としてはCo-Fe合金が挙げられる（特願平2-326813）。

【0005】しかし、従来から広く使用されている比較的低飽和磁束密度材料であるNi-Fe合金と比較すると高透磁率を得るのは困難であった。

【0006】成膜後の熱処理は応力緩和効果等から広く用いられている。たとえばスパッタ法によるCoFeBアモルファス膜では300℃の回転磁場中熱処理にて高い透磁率が得られる事が報告されている（昭和56年度電子通信学会総合全国大会予稿集 1-160）。

【0007】まためっき法においても回転磁場、直交磁場中熱処理が有効なことは報告されている（特願平3-122515等）。

【0008】しかし熱処理温度、降温速度にのみ注目し最適条件を決定していた。これらの場合は昇温速度は特に注意が払われていなかった。昇温速度は急激な昇温はクラック等の発生があるため控えられ傾向だが作業性を考え、比較的高速な、15℃/分程度が使用されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事

情からなされたものであり、めっき法により成膜された低保磁力、高飽和磁束密度な薄膜を高透磁率化する製造方法に関する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討、研究した結果、従来から知られている成膜後の熱処理の際の条件検討を詳細に行い特に高透磁率が得られる事を見いだすに至った。

【0011】このような目的は、下記（1）～（2）の本発明により達成される。

【0012】（1） CoおよびFeを主成分としためっき膜を10℃/分未満の昇温速度にて、350℃以下の不活性雰囲気下加熱処理を行うことを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

【0013】（2） 上記熱処理が直流磁界中または回転磁場中で行われることを特徴とする上記（1）に記載の製造方法。

【0014】

【作用】本発明に用いられる磁性薄膜は湿式めっき法、すなわち電気めっき法、無電解めっき法及び置換めっき法等により形成され、Co、Feを主成分とするものである。

【0015】このような組成により、本発明の磁性薄膜は、1.2T以上、特に1.5T以上の飽和磁束密度BSが得られ、例えば薄膜磁気ヘッドや薄膜トランス用の磁性薄膜として極めて有用である。

【0016】しかし透磁率 μ は従来のNiFe合金に比べて低いものが多かった。本発明の製造方法により透磁率2000以上（5MHz）が容易に得られる。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】昇温速度は、10℃/分未満、好ましくは7.5℃/分以下とする。昇温速度が前記範囲以上であると、十分な高透磁率が得られない。

【0019】昇温速度が透磁率の重要要因であることは今まで全く報告されていない。これはめっき膜独特の現象だとすれば成膜時に吸蔵された水素ガスの放出と関連が深いと考えられる。しかし未だ解明には至っていない。

【0020】熱処理最高温度は、350℃未満、好ましくは340℃以下とする。熱処理温度が上記範囲以上であると粒子成長が激しくなり軟磁気特性が低下する。

【0021】最高温度での保持時間は10分～1時間程度で良い。本発明の熱処理ではサンプルが受けるトータルの熱量は特に問題ではない。

【0022】降温速度も特に大きな要因ではなく自然冷却で構わない。

【0023】この処理は通常知られているように磁性膜の酸化を防止するために不活性雰囲気または真空雰囲気

気下で処理することが好ましい。不活性雰囲気としては窒素、アルゴン、ヘリウム等が一般的である。

【0024】また膜中の鉄／コバルト比により磁歪が変化するがほぼゼロ付近となるように浴組成を調整することが好ましい。一般に熱処理により磁歪値は変化するため熱処理後の磁歪値を目標にすることとなる。

【0025】無電解めっき法による成膜では還元剤よりの共析でBまたはPが膜に0.1～10重量%含有される。特にアミンボラン系を還元剤とした場合に軟磁性化が容易であり、粒子微細化に効果が大きいと考えられる。電気めっき法においてもB、P化合物を浴に加える事でP、Bの共析は可能である。

【0026】なおさらに本発明の磁性合金にはC、S、Cr、Cu、Sn、Ru、Au、Pd、Ag、Mn、In、Mo、Pb、Re、W、Zn、Zr、Rh及びPt等から選択される1種以上の元素を3重量%以下含有することで高周波特性の向上、耐食性向上等も期待される。またこれらの元素を不純物として微量含有することも特に支障は認められないので安価な試薬の使用によるコスト低減も可能である。

【0027】但し、3重量%以上の含有の場合には磁気特性に悪影響を及ぼしたりBsの低下を招く場合が多いので注意が必要である。

【0028】また磁気異方性を積極的に制御するために磁場中処理が有効である。軟磁性薄膜の処理としては回転磁場中や成膜時と直交磁界をかける直交磁場中熱処理が知られており共に効果がある。

【0029】本発明の磁性薄膜は、優れた透磁率を有する。具体的には、5MHzにて2000以上でこれはパーマロイと同等である。

【0030】本発明で特に好ましく用いるめっき膜は無電解めっき法または電気めっき法により成膜される。

【0031】めっき浴には、少なくともコバルトイオンと鉄イオンとを含有するものである。本発明で用いるコバルトイオン、鉄イオン供給源としては硫酸塩、塩化塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩を用いるのが好ましい。あるいは金属をめっき浴中に浸漬させ自然溶解したイオンや陽極として電解により溶解したイオンも有効に利用可能である。

【0032】コバルトイオンの濃度は0.05～5モル／l、特に0.1～2モル／lであることが好ましい。コバルトイオンの濃度が前記範囲未満であると析出速度の低下が著しく、前記範囲を越えるとめっき浴の粘度が上昇し一般には作業性や微細なレジストパターン内への成膜が困難となる。

【0033】また、めっき浴中における鉄イオン濃度は、0.001～1モル／lの範囲でより好ましくは0.01～1モル／lである。コバルトイオンとの濃度比が成膜される膜の組成を決定する大きな要因であるので、所望の膜組成が得られるように決定すれば良い。

【0034】鉄イオンとしては2価鉄イオンが好ましい。しかし2価鉄イオンは、酸化して3価鉄イオンになりやすい。3価鉄イオンは少量ならば問題ではなく、レベリング性等に効果がある場合もある。また容易に2価鉄イオンに還元することが可能であるし生成を防ぐことも容易である。

【0035】還元方法としてはアスコルビン酸、次亜りん酸、ジメチルアミンボラン、チオ尿素あるいはそれらの塩、誘導体のような還元剤の添加やCo、Feの金属をめっき浴に浸漬し自然溶解する際の副反応を利用することが一般的に知られている。

【0036】また電気めっき法の場合には浴のpHは1.0～4.0で特に2.0～3.0が好ましい。上記範囲以下では成膜速度が遅く、前記範囲以上では三価鉄の沈殿が生じ易い。めっき浴中には、これらの他、ほう酸等のpH緩衝剤、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の導電塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤等、通常の電気めっき浴に添加される成分が含有されることが好ましい。

【0037】無電解めっき法の場合には還元剤が加えられる。還元剤としては次亜りん酸、その塩、ジメチルアミンボラン(DMAB)、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン等が広く知られている。特にDMABが好ましい。DMAB浴の場合には浴のpHは9程度が好ましい。

【0038】また特に軟磁気特性を得るためにはめっき浴中にアンモニウムイオン特に塩化アンモニウムを含有していることが好ましい。しかしながらその原因は不明である。

【0039】目的の方向に一軸異方性を付与するために直流磁場中、直交磁場中、回転磁場中成膜をおこなうことが好ましい。直交磁場中、回転磁場中成膜の場合には90度ごとに強い磁場を印加するか長時間保持する等で異方性を付与する。

【0040】また優れた磁気特性を得るのにめっき浴は連続フィルタリングにより浴中の微粒子や水酸化物を取り除くことが必要である。ろ過の程度としてはめっき浴の容量をVリットルとすると、ろ過流量としてV×0.1リットル／分以上が望ましい。フィルターメッシュは用途によるが特に微細なレジストパターン内へ成膜の場合には0.2μm以下が好ましい。

【0041】陽極は微粒子除去の観点からは不溶解性のTiPt、フェライト電極が好ましい。しかし、陽極において酸化反応が起こるのでたとえばイオン交換膜により陰極部と分離することが望ましい。

【0042】本発明のめっき浴の溶媒としては通常の水のほかに非水系溶媒、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピレンカーバイドや溶融塩等も使用可能である。

【0043】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0044】実施例1

コーニング社製製品番号7059のガラス上にスパッタ法によりチタンを50Å さらに銅を500Å成膜した基板を使用した。めっき前処理として1N-塩酸(常温)に30秒浸漬し水洗した後、以下のめっき条件にて磁性膜を下記めっき浴を用いて、下記表1に示す無電解めっきサンプルを作製した。

【0045】無電解めっき浴組成(1リットル中)

| | |
|------------|----------|
| 硫酸コバルト | 0.1モル |
| 硫酸鉄(II) | 0.0025モル |
| 硫酸アンモニウム | 0.30モル |
| ジメチルアミンボラン | 0.025モル |
| 酒石酸 | 0.60モル |

*めっき浴温度は70℃、めっき浴のpHは9.0、でめっき時間は約10分間とし、600Oeの直流磁界を印加した。

【0046】サンプルの厚さは、1μmとした。サンプルの組成は蛍光X線分析装置、ICPを用い分析したところCo=91at%、Fe=5.1at%、B=3.9at%であった。飽和磁束密度Bsは1520emu/cc、保磁力Hc=0.5Oeであった。

【0047】各サンプルに対し、表1に示す条件にて熱処理後に透磁率測定を行った。結果を表1に示す。熱処理は窒素雰囲気中で成膜時と直交する面内方向に磁場を与える直交磁場中である。最高温度での保持時間は20分間、降温は自然冷却とした。

【0048】

【表1】

| サンプル 番号 | 昇温速度 (℃/分) | 最高温度 (℃) | 最高温度 での保持時間 (分間) | 磁場強度 (Oe) | 透磁率 5MHz (-) |
|------------|---------------|-------------|------------------------|--------------|--------------------|
| 1(比較) | 15 | 150 | 30 | 2000 | 1300 |
| 2(比較) | 10 | 150 | 30 | 2000 | 1300 |
| 3 | 7.5 | 150 | 30 | 2000 | 2100 |
| 4 | 3 | 150 | 30 | 2000 | 2600 |
| 5 | 3 | 150 | 10 | 2000 | 2000 |
| 6(比較) | 10 | 200 | 30 | 500 | 1400 |
| 7(比較) | 10 | 200 | 30 | 1000 | 1300 |
| 8 | 5 | 200 | 30 | 500 | 2600 |

【0049】(飽和磁束密度Bs) VSMにより測定した。

【0050】(透磁率) 8の字コイル型透磁率計を用い5MHz、3mOe磁界で測定した。

【0051】(保磁力Hc) 60Hz-BHトレーサーにより測定した。

【0052】実施例2

コーニング社製製品番号7059のガラス上にスパッタ法によりチタンを50Å さらにパーマロイを500Å成膜した基板を使用した。めっき前処理として実施例1と同じ条件の処理の後、以下の電気めっき条件にて磁性膜を成膜した。

【0053】電気めっき浴組成(1リットル中)

| | |
|-------------|--------|
| スルファミンコバルト | 0.2モル |
| スルファミン鉄(II) | 0.01モル |
| 塩化アンモニウム | 10g |
| ほう酸 | 40g |

30

1、3、6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウム
60g

プロパギルアルコール 0.05ml

めっき浴温度は40℃、めっき浴のpHは2.8、電流密度は1A/dm²、めっき時間は5分間とし、600Oeの直流磁界を印加しながら電気めっきを行った。

【0054】サンプルの厚さは、1μmとした。サンプルの組成は蛍光X線分析装置、ICPを用い分析したところCo=96wt%、Fe=4wt%であった。飽和磁束密度Bsは1.6T、保磁力Hc=0.5Oeであった。

40

【0055】各サンプルに対し、表2に示す条件にて熱処理後に透磁率測定を行った。結果を表2に示す。熱処理は真空中で60rpmの回転磁場中である。最高温度保持時間は30分間、降温は自然冷却とした。

【0056】

【表2】

| 7 | | | 8 | | |
|------------|----------------|--------------|------------------------|--------------|---------------------|
| サンプル 番号 | 昇温速度 (°C/分) | 最高温度 (°C) | 最高温度 での保持時間 (分間) | 磁場強度 (Oe) | 透磁率 5 MHz (-) |
| 8 (比較) | 15 | 330 | 60 | 1000 | 1500 |
| 9 (比較) | 10 | 330 | 60 | 1000 | 1500 |
| 10 | 5 | 330 | 60 | 1000 | 2600 |
| 11 | 3 | 330 | 60 | 1000 | 3000 |
| 12 | 1 | 330 | 10 | 1000 | 2700 |

【0057】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、本発明によれば、高透磁率磁性薄膜が容易に得られる。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、高透磁率磁性薄膜が容易に得られる。しかもめっき法のために高い生産性が得られる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公開番号】特開平6-96949
【公開日】平成6年(1994)4月8日
【年通号数】公開特許公報6-970
【出願番号】特願平4-178701
【国際特許分類第6版】

H01F 10/16

G11B 5/31

H01F 41/26

【F I】

H01F 10/16

G11B 5/31 C

H01F 41/26

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】但し、3重量%以上の含有の場合には磁気

特性に悪影響を及ぼしたりBsの低下を招く場合が多いので注意が必要である。なお、当然のことながら、本発明の磁性薄膜はCo及びFeを主成分としていることが必須条件となっているので、この条件を満たすものであれば、上記例示した元素以外に例えばNiを少量含有するものであってもよい。